第５講　理論化学＋無機化学⑤

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～オに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	O
原子量	1.0	12.0	16.0

気体定数　$R=8.3\times10^{3}\,\mathrm{Pa\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

二酸化炭素(CO_2)は人間の生活において身近な気体であり，炭酸飲料や入浴剤など多くの場面で登場する。これらには，CO_2 気体の水に対する高い溶解度が活かされている。また，ドライアイス(CO_2 固体)も冷却剤として広く利用されている。これは，ドライアイスが低温であるだけでなく，液体になることなく空気中に拡散する(昇華する)という便利な性質によるところが大きい。

CO_2 など大気圧下で昇華する固体の多くは分子性結晶であり，その分子間力のうちの主な引力は［　a　］力である。CO_2 分子の C と O の間は［　b　］重結合で結ばれており，OCO 結合角は［　c　］度である。ドライアイスの蒸気圧が一酸化炭素(CO)固体の蒸気圧よりはるかに低い主な理由は，CO の極性が小さいことに加え，［　a　］力は［　d　］が大きいほど大きくなるからである。

CO_2 の性質を調べるため，図１に示す実験装置を考えよう。温度 −196℃，容積 0.50L の容器 A には質量 2.7g のドライアイスのみが，温度 0℃，容積 0.50L の容器 B には 0.25L の水のみが入っている。２つの容器は細い管でつながれており，その間にはバルブがある。最初の状態では，バルブは閉じている。バルブ，圧力計および管内部の体積は無視できるものとする。

図２は CO_2 の状態図である。なお，以下の問では，気体は全て理想気体とし，気体の圧力と液体への溶解度の関係については，ヘンリーの法則が成り立つものとする。

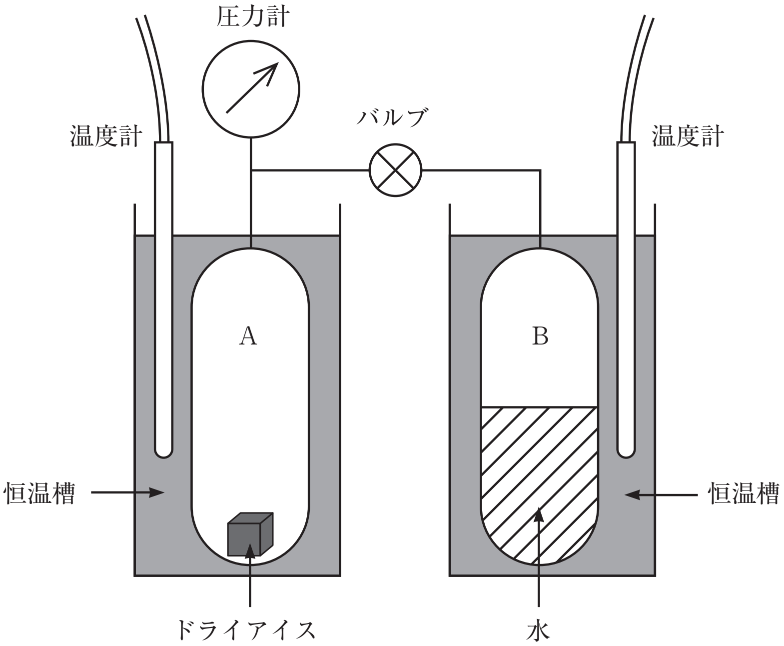

図１　実験装置

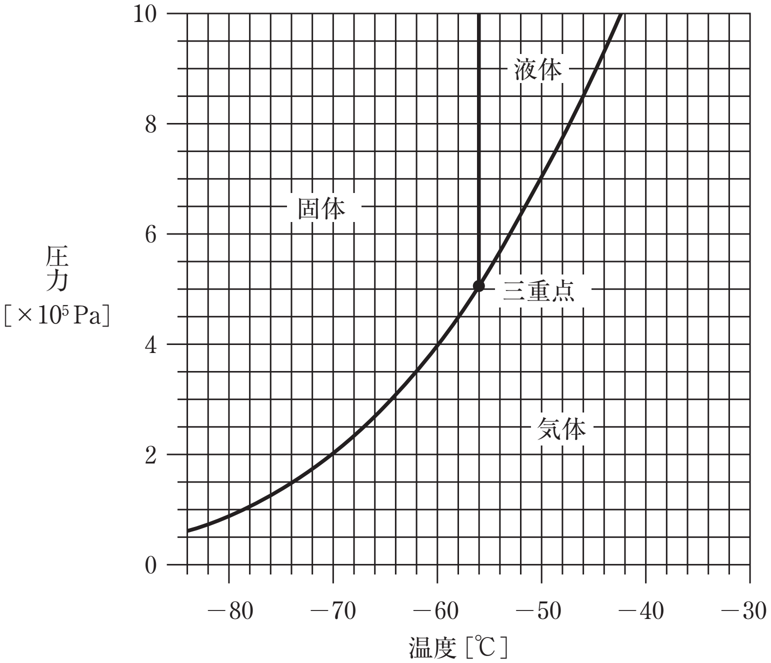

図２　CO_2の状態図

〔問〕

ア　空欄 [a] ～ [d] に当てはまる言葉や数字を答えよ。

イ　図２において，圧力 1.0×10^5 Pa でドライアイスが昇華する温度は何℃か，また，CO_2 の液体が生成する最低の圧力は何 Pa か，それぞれ有効数字２桁で答えよ。

ウ　容器 A を問**イ**の昇華温度に上げたとき，容器 A 内のドライアイスの質量は何 g か，有効数字２桁で答えよ。ただし，ドライアイスの体積は無視してよい。

エ　容器 A の温度を問**ウ**の温度からさらに上げていくと，ある温度でドライアイスがすべて昇華して気体になった。そのときの温度は何℃か，有効数字２桁で答えよ。さらに温度を上げ，容器が 0℃になったとき，容器内の圧力は何 Pa か，有効数字２桁で答えよ。

オ　問**エ**の操作が終了した状態でバルブを開けると，CO_2 気体は容器 B に流れ込み，水に溶け込んでいく。十分に時間が経ち平衡状態に達したとき，水に溶け込んだ CO_2 の物質量は何 mol か，また容器内の圧力は何 Pa か，それぞれ有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，0℃における 1.0×10^5 Pa の CO_2 気体の水に対する溶解度は 0.080 $mol\cdot L^{-1}$ とする。また，0℃における水の蒸気圧は無視してよい。

Ⅱ　次の文章を読み，問**カ**〜**コ**に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。
$\log_{10}2=0.30$，$\log_{10}2.7=0.43$，$\log_{10}3=0.48$

弱酸とその塩，または弱塩基とその塩を含む溶液は，少量の強酸や強塩基を加えてもpHがごくわずかしか変化しない。このような作用を緩衝作用と言い，私たちの血液や細胞内のpHを一定に保つという重要な役割を果たしている。ここでは，酢酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたときのpHを求めることにより，緩衝作用を検証しよう。ただし，全ての実験は25℃で行い，溶液の混合による体積変化は無視できるものとする。

酢酸は水溶液中でその一部だけが電離しており，電離していない分子と電離によって生じたイオンの間に，以下に示す電離平衡が成り立っている。

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

酢酸の電離定数を K_a とする。また，酢酸水溶液のモル濃度を c，電離度を α とすると，c と α を用いて，$K_a=$ [e] と表される。酢酸の電離度は 1 に比べて十分小さいので，$1-\alpha \fallingdotseq 1$ と近似すると，c と K_a を用いて，H^+のモル濃度は$[H^+]=$ [f] と表される。

まず，①溶液 A（0.10 $mol\cdot L^{-1}$ の酢酸水溶液）をビーカーにとり，pH を測定した。次に，1000mL の溶液 A に，500mL の溶液 B（0.10 $mol\cdot L^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液）を加えた。②この混合溶液を C とし，pH を測定した。このとき，酢酸ナトリウムは，以下のように，ほぼ完全に電離している。

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

次に，③1500mL の溶液 C に，10mL の溶液 D（1.0 $mol\cdot L^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液）を加え，pH を測定した。その結果，pH に大きな変動はなく，緩衝作用が確認された。

一方，④1000mL の溶液 A に，1000mL の溶液 B を加えて中和反応を行った。このとき，溶液は中性にはならず，塩基性を示した。これは，以下に示すように，酢酸イオンの一部と水が反応して OH^-が生じるためである。

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

〔問〕

カ　空欄 e ， f に入る適切な式を記せ。

キ　下線部①に関して，溶液Aの pH を有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，25℃における酢酸の電離定数を $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$ mol･L^{-1} とする。

ク　下線部②に関して，溶液Cの pH を有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ケ　下線部③に関して，このときの pH を有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

コ　下線部④に関して，このときの pH を有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，水と反応して生成する酢酸の量は，酢酸イオンの量と比べて，きわめて少ないものとする。また，水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ mol^2･L^{-2} とする。

＜ Note ＞

第５講　解答

Ⅰ　**ア**　a：ファンデルワールス　　b：二　　c：180　　d：分子量

　イ　昇華する温度：−79℃（−78℃も可）

　　CO_2の液体が生成する最低の圧力：5.1×10^5 Pa（5.2×10^5 Paも可）

　ウ　1.3 g

　エ　すべて昇華した温度：−70℃（前後は可）

　　容器内の圧力：2.8×10^5Pa

　オ　CO_2の圧力：1.2×10^5Pa　　溶解したCO_2：2.3×10^{-2} mol　（過程は講義）

Ⅱ　**カ**　e：$\dfrac{c\alpha^2}{1-\alpha}$　　f：$\sqrt{cK_a}$

　キ　pH＝2.8　（過程は講義）

　ク　pH＝4.6　（過程は講義）

　ケ　pH＝4.7　（過程は講義）

　コ　pH＝8.6　（過程は講義）